

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(СПбГУ)

Кафедра квантовой механики

Направление «Физика»



Расчеты электронной структуры соединений  
иттербия: исследование валентности и  
эффективного состояния Yb методами  
релятивистского псевдопотенциала и  
химических сдвигов рентгеноэмиссионных  
спектров

Магистерская работа студента  
Шаховой Веры Михайловны

Научный руководитель:  
к.х.н., доцент, Петров А. Н.

Рецензент:  
к.ф.-м.н., снс., Сорокин А. О.

Санкт-Петербург  
2017

# Оглавление

Введение	3
1. Химический сдвиг линий рентгеновского эмиссионного спектра	6
2. Методы расчета электронной структуры соединений	8
2.1. Метод самосогласованного поля (метод Хартри–Фока)	8
2.2. Теория функционала плотности (ТФП)	9
3. Метод релятивистского псевдопотенциала (РПП)	10
3.1. Четырехкомпонентное уравнение Дирака	10
3.2. Двухкомпонентные приближения	12
3.3. Релятивистские псевдопотенциалы	13
4. Методы расчета химического сдвига рентгеновских эмиссионных линий	15
4.1. Расчет химического сдвига в приближении изолированного атома	15
4.2. Химический сдвиг как разность средних значений эффективного одноэлектронного оператора	17
5. Результаты расчетов фторидов иттербия	19
5.1. Молекулярные расчеты	20
5.2. Моделирование встроенного в кристалл кластера	21
5.2.2. Кластер для кристалла $\text{YbF}_2$	22
5.2.2. Кластер для кристалла $\text{YbF}_3$	25
6. Результаты расчетов химических сдвигов фторидов иттербия	29
Заключение	31
Благодарность	32
Список используемой литературы	32

# Введение

Широкий практический интерес представляют различные материалы, в составе которых есть переходные металлы ( $d$ -элементы), лантаноиды и актиноиды ( $f$ -элементы), например: на основе лантаноидов разработаны различные светодиоды, в высокоактивных (радиоактивных) отходах присутствуют актиноиды. Однако, такие материалы чрезвычайно сложны по своей электронной структуре. Поэтому не всегда легко получить на практике какой-либо материал с необходимыми свойствами, или правильно (однозначно) интерпретировать данные из его экспериментального исследования. Конечно, эти проблемы можно преодолеть путем проведения большого числа различных экспериментов, с помощью которых можно систематизировать данные по таким сложным структурам. Однако, это работает только для материалов с относительно простой электронной структурой. Для ускорения экспериментальных исследований таких материалов и минимизации затрат очень важно развивать теоретические методы изучения сложных соединений с  $d$ - и  $f$ -элементами.

Моделирование электронной структуры материалов с  $d$ - и  $f$ -элементами и расчет их физико-химических свойств является одним из наиболее сложных разделов современной квантовой механики и вычислительной химии. Это обусловлено многообразием валентных форм у химических соединений переходных металлов, лантаноидов и актиноидов. Учет электронных корреляций для соединений актиноидов является сложной задачей уже в случае двухатомных молекул [1] и даже атомов (в частности, урана и тория). Усугубляется ситуация тем, что для тяжелых элементов необходимо рассматривать релятивистские эффекты, прямой учет которых на порядок и более увеличивают трудоемкость расчета.

В работах [2–6] была разработана вычислительная схема, которая включает в себя метод релятивистского псевдопотенциала (РПП) и процедуру невариационного одноцентрового восстановления (ОЦВ). С помощью такого двухшагового подхода можно избежать в расчетах соединений с тяжелыми атомами многих проблем, вызванных релятивистскими эффектами. Она была использована в данной работе.

Однако, необходимо иметь способ проверки этой вычислительной технологии для сложных соединений, включающих  $d$ - и  $f$ -элементы – для этого можно использовать такое свойство, как химический сдвиг (ХС) линий рентгеноэмиссионного спектра (РЭС) атома. Анализ ХС РЭС являются универсальным инструментарием для всех атомов, который позволяет “прозондировать” электронную структуру атома в соединении достаточно глубоко – с учетом всей совокупности основных одноэлектронных переходов в рассматриваемом

мом атоме.

Важность разработки надежного метода расчета ХС РЭС в материалах в случае  $d$ - и  $f$ -элементов определяется теми обстоятельствами, что эти химические сдвиги:

- наиболее чувствительны именно к изменению числа локализованных в остове атома  $d$ - и  $f$ -электронов;
- могут быть измерены для характеристических линий любого атома Периодической таблицы при достаточной их плотности в материале;
- обеспечить массив данных для определения эффективного состояния рассматриваемого атома в химическом соединении.

При наличии такого метода именно комбинирование экспериментальных и теоретических исследований ХС РЭС может составить основу неразрушающих методов контроля химического состояния элементов в материалах.

Отсутствие удовлетворительной теории химических сдвигов РЭС ограничивало их применение на практике, однако эта проблема была недавно преодолена [7–10]. В этих работах предложен и реализован эффективный метод расчета ХС РЭС на основе предложенной в ПИЯФ/СПбГУ концепции атома-в-соединении и двухшагового метода расчета соединений тяжелых элементов. Таким образом, ХС РЭС могут в перспективе стать одним из наилучших способов оценки качества расчета электронной структуры материала (минерала или его фрагмента), что чрезвычайно важно для понимания протекающих в нем процессов на атомарном уровне. Использование мощных источников рентгеновского излучения позволит использовать ХС РЭС и при исследовании электронной структуры примесных центров.

В данной работе поставлены следующие цели:

1. Апробация разработанных методов двухшагового расчета соединений с тяжелыми атомами и вычисления ХС РЭС на примере простой модели с атомом лантаноида –  $\text{YbF}_3$  относительно  $\text{YbF}_2$ . Соединения Yb и других лантаноидов второй половины ряда являются хорошими прототипами соединений “дальних” актиноидов, для которых, однако, экспериментальные данные практически отсутствуют.
2. Развитие технологии встроенного кластера для моделирования кристаллической структуры соединений  $\text{YbF}_3$  и  $\text{YbF}_2$  молекулярными методами. Это необходимо для минимизации размера кластера (порядка 10 атомов внутри кластера) и повышения

точности его расчета, учитывая актуальность применения методов связанных кластеров в случае соединений  $d$ - и  $f$ -элементов.

Задачи:

1. Вычислить ХС для  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -линий РЭС для (изолированных) молекул  $YbF_3$  относительно  $YbF_2$ . Сравнить с экспериментальным значением ХС РЭС, полученным для кристаллических соединений в ПИЯФ.
2. Предложить модель кластера, встроенного в кристалл, для кристаллов  $YbF_3$  и  $YbF_2$ .
3. Вычислить ХС для  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -линий РЭС для кластерной модели кристалла  $YbF_3$  относительно  $YbF_2$ .

# 1. Химический сдвиг линий рентгеновского эмиссионного спектра

Рентгеновская спектроскопия изучает спектры испускания (эмиссионные) и поглощения (абсорбционные) рентгеновского излучения, иными словами электромагнитного излучения, область длин волн которого составляет  $10^{-2}$ – $10^2$  нм.

В настоящей работе анализируется рентгеновская эмиссионная серия спектральных линий тяжелого атома – лантаноида Yb. Под действием первичного рентгеновского излучения с внутренней К-оболочки атома мишени выбивается электрон, из-за чего возникает вакансия, которая заполняется вследствие перехода электрона с другой внутренней оболочки с испусканием кванта электромагнитного излучения. Испускаемый квант излучения атома при этом процессе имеет характеристическую энергию, а сам спектр линейчатым.

Характеристические рентгеновские спектры состоят из спектральных серий (К, L, M и т.д.). Линии объединяются между собой в серии по следующему принципу: у всех линий, принадлежащих одной серии, вакансия возникает на одном и том же уровне энергии. А заселяется она вследствие перехода электрона с разных уровней энергии. На рисунке 1 отображены переходы для наиболее ярких линий К- и L-серий.

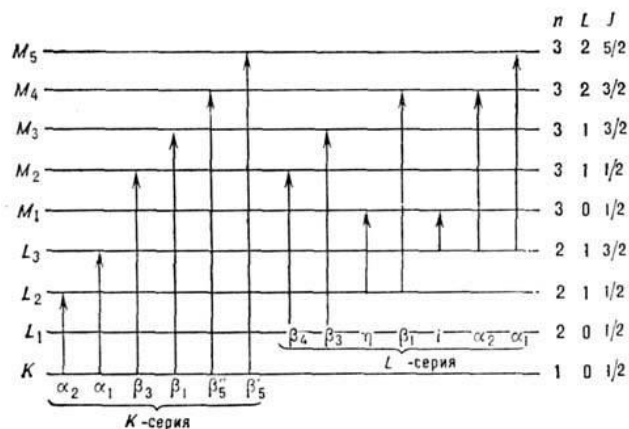


Рис. 1. Схема К-, L- и M-уровней энергии атома и основные линии К-, L-серий; n, l, j – главное, орбитальное и внутреннее квантовые числа уровней энергий К, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> и др.

К-серии принадлежат линии, в которых переход осуществляется в состояние 1s (ионизированного внешним рентгеновским излучением). В работе рассмотрены линии K<sub>α1</sub> ( $2p^{3/2} \rightarrow 1s^{1/2}$ ) и K<sub>α2</sub> ( $2p^{1/2} \rightarrow 1s^{1/2}$ ). Однако, видно, что в тяжелых атомах в переходах участвуют электроны с тех орбиталей, которые расположены глубоко в основной области. Иным словами, можно сказать, что химический сдвиг РЭС для тяжелых атомов является свойством, которое определяется локализованным в основной области изменением электронной плотности (точнее, волновой функции), то есть является свойством атома-в-

соединении, АвС (см. ниже).

По значениям энергий рентгеновских эмиссионных линий легко определить, какой именно переход в атоме был реализован – для каждого атома эти переходы имеют характерную энергию излучения, поэтому по ним возможно отличить и атом, в котором осуществляется переход, и состояния атома, между которыми осуществляется одноэлектронный остоновый переход.

Очевидно, что один и тот же атом может находиться в разных валентных состояниях в химических соединениях, которые характеризуются в современной литературе степенью окисления. Отличаются эти состояния друг от друга количеством электронов на валентных орбиталях, то есть электронная плотность в валентной области разная в различных соединениях. И поскольку валентные орбитали имеет ненулевую плотность в остоновой области, то характеристические линии рентгеновского эмиссионного спектра для определенного атома немного смещаются по энергии относительно линий, которые соответствуют переходам в изолированном атоме (или в другом соединении). Разница (фактически маленький сдвиг) между этими двумя энергиями называется химическим сдвигом (ХС) линий РЭС.

Прежде всего на величину ХС оказывает существенное влияние изменение чисел заполнения валентных по энергии  $d$ - и  $f$ -оболочек атома, нежели самих валентных  $s$ - и  $p$ -оболочек. Это объясняется тем, что изменение электронной плотности валентных  $d$ - и  $f$ -орбиталей, которые локализованы существенно ближе к ядру, чем  $s$ - и  $p$ -оболочки, значительно влияет на эффективный заряд остова данного атома, где происходят переходы РЭС, и релаксацию валентных орбиталей в остоновой области.

## 2. Методы расчета электронной структуры соединений

### 2.1. Метод самосогласованного поля (метод Хартри–Фока)

Метод Хартри–Фока, также называемый методом самосогласованного поля (ССП), базируется на том, что в расчетах  $N$ -электронная волновая функция молекулы,  $\Psi$ , записывается как детерминант Слейтера, который построен из волновых функций одноэлектронных состояний  $\varphi_i(\mathbf{r}_1)$  ( $i=1, \dots, N$ ) следующим образом:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (1)$$

Далее применяется вариационный принцип, который в данном случае заключается в варьировании молекулярных орбиталей таким образом, чтобы полная энергия молекулы, вычисляемая как среднее значение гамильтониана  $H$ ,

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (2)$$

оказывалась минимальной. Таким образом, энергия  $E$  становится полностью определенной и является верхней границей для точной шредингеровской энергии из общего волнового уравнения:

$$H\Psi = E\Psi. \quad (3)$$

Данная последовательность действий приводит в системе связанных интегро-дифференциальных уравнений для  $\psi_i$ , впервые выведенных Фоком.

В свою очередь, если представить волновые функции  $\varphi_i$  в виде разложения по базисным функциям  $\varphi_\mu$ :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu i} \phi_\mu, \quad (4)$$

и проварьировать полную энергию по отношению к коэффициентам  $C_{\mu i}$ , то это приведет к системе алгебраических уравнений Хартри–Фока–Рутана [11], которые обычно называют уравнениями самосогласованного поля (ССП).

Одноэлектронные волновые функции  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , естественно, должны удовлетворять уравнениям Хартри–Фока или:

$$\{h\varphi_i + V\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i\}, \text{ при } k = 1, \dots, N, \quad (5)$$

где  $h$  – одноэлектронный оператор, состоящий из оператора кинетической энергии и оператора взаимодействия с ядром атома, а  $V$  – оператор межэлектронного взаимодействия (самосогласованного поля) [12].



## 2.2. Теория функционала плотности (ТФП)

Методы, основанные на теории функционала плотности (ТФП), оперируют электронной плотностью  $\rho(\mathbf{r})$ . Она зависит только от трех пространственных переменных (для случая полностью заполненных оболочек и без учета спин-орбитального взаимодействия). Основой современной ТФП стала гипотеза о принципиальной возможности однозначного соответствия между волновой функцией основного состояния и электронной плотностью  $\rho(\mathbf{r})$  [13].

По теореме Хоэнберга-Кона [14] плотность  $\rho(\mathbf{r})$  для основного состояния связанной системы электронов в некотором внешнем эффективном потенциале  $V[\rho]$  однозначно определяет этот потенциал. Из этого также следует то, что  $\rho(\mathbf{r})$  неявно определяет все свойства, полученные путем решения (зависящего или не зависящего от времени) уравнения Шредингера. Таким образом можно записать функционал полной энергии основного состояния в виде:

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int V_0(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_S[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})], \quad (6)$$

где первый член в правой части равенства отвечает за притяжение электронов к ядрам, второй – за кинетическую энергию, третий – кулоновские взаимодействия между электронами, а последний, являющийся обменно-корреляционным членом, – за все остальные вклады в межэлектронные взаимодействия. В дальнейшем Кон и Шэм сформулировали, что вариационный принцип, применяющийся к функционалу полной энергии в однодетерминантном выражении для волновой функции состояния с пробной функцией плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , приводит к системе одноэлектронных уравнений, подобных уравнениям Хартри-Фока. Они известны как уравнения Кона-Шэма и решаются методом самосогласованного поля.

Точные выражения для  $E_{XC}[\rho]$  не известны, поэтому к настоящему моменту разработано множество различных приближенных функционалов, которые позволяют методам ТФП конкурировать с методом ХФ по скорости расчетов и которые обычно превосходят ХФ в точности результатов для энергетических термов.

В данной работе был использован гибридный метод ТФП, в котором в функционале присутствует не только обменная часть от ТФП, но частично и “точный” хартри-фовский обменный член: метод PBE0 использует 25% точного обмена и 75% обмена ТФП [15, 16].

### 3. Метод релятивистского псевдопотенциала (РПП)

В главе кратко рассмотрен метод релятивистского псевдопотенциала, который использовался для решения поставленной задачи. Подробнее можно ознакомиться с ним в работах [2–4].

#### 3.1. Четырехкомпонентное уравнение Дирака

Вычисление электронной структуры молекул, в составе которых есть тяжелые атомы, требует решения задачи на собственные значения с использованием гамильтонианов Дирака–Кулона (ДК) [17] с некоторым заранее выбранным приближением для четырехкомпонентной волновой функции. Гамильтониан ДК имеет вид (в атомных единицах,  $e = m = \hbar = 1$ , где  $e, m$  — заряд и масса электрона,  $\hbar$  — постоянная Планка):

$$\mathbf{H}^{\text{DC}} = \sum_i \mathbf{h}^{\text{D}}(i) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (7)$$

Релятивистские взаимодействия электронов с ядрами описываются одноэлектронным гамильтонианом Дирака  $\mathbf{h}^{\text{D}}$ :

$$\mathbf{h}^{\text{D}} = c(\vec{\alpha} \cdot \vec{\mathbf{p}}) + c^2(\beta - 1) + V, \quad (8)$$

где  $\vec{\alpha}, \beta$  —  $4 \times 4$  матрицы Дирака:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}; \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix},$$

а  $I$  — единичная  $2 \times 2$  матрица и  $\vec{\sigma}$  —  $2 \times 2$  матрицы Паули:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$c$  — скорость света,  $\vec{\mathbf{p}} = -i\vec{\nabla}$ , и  $V$  — описывающий взаимодействие ядра и электронов оператор, который в различных приближениях может учитывать конечный размер ядра, его момент и другие эффекты.

Таким образом, необходимо решить четырехкомпонентное уравнение Дирака такого вида:

$$\begin{pmatrix} V & c(\vec{\sigma} \cdot \vec{\mathbf{p}}) \\ c(\vec{\sigma} \cdot \vec{\mathbf{p}}) & -2c^2 + V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix}.$$

Однако, в релятивистских расчетах подчас важно учитывать межэлектронное взаимодействие, иными словами однократный обмен поперечным фотоном, что приводит к гамильтониану Дирака–Кулона–Брейта (ДКБ):

$$\mathbf{H}^{\text{DCB}} = \mathbf{H}^{\text{DC}} + \sum_{i>j} B_{ij} , \quad (9)$$

где

$$B_{ij}(\omega_{ij}) = -(\vec{\alpha}_i \cdot \vec{\alpha}_j) \frac{\cos(\omega_{ij} r_{ij})}{r_{ij}} + (\vec{\alpha}_i \cdot \vec{\nabla}_i)(\vec{\alpha}_j \cdot \vec{\nabla}_j) \frac{\cos(\omega_{ij} r_{ij}) - 1}{\omega_{ij}^2 r_{ij}} , \quad (10)$$

и  $\omega_{ij}$  обозначает частоту фотона, которым обмениваются электроны, деленную на скорость света,  $i$  и  $j$  (см., например, [18]). Низкочастотное разложение косинуса приводит к “неполному” брейтовскому взаимодействию  $B_{ij}(0)$ :

$$B_{ij}(0) = -\vec{\alpha}_i \cdot \vec{\alpha}_j / r_{ij} + \frac{1}{2} \left[ \vec{\alpha}_i \cdot \vec{\alpha}_j - (\vec{\alpha}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\alpha}_j \cdot \vec{r}_{ij}) / r_{ij}^2 \right] / r_{ij} . \quad (11)$$

Члены  $B_{ij}(0)$  описывают постоянное магнитостатическое взаимодействие и классическое запаздывание электрического взаимодействия между электронами. С увеличением заряда ядра роль брейтовского взаимодействия увеличивается, поэтому его следует учитывать при расчете тяжелых атомов и молекул с тяжелыми атомами, если этого требует постановка задачи.

Однако, точное решение четырехкомпонентного уравнения, при применении приближений ССП, которые, называются, соответственно, методами Дирака–Фока (ДФ) и Дирака–Фока–Брейта (ДФБ), не является простой задачей. Аналогично и в случаях, когда используются релятивистские варианты ТФП. Причинами являются:

- тяжелые атомы, которые имеют много остовных электронов, поэтому для хорошего описания большого числа осцилляций уже только валентных состояний в атомных остовах при выполнении расчетов молекул с такими атомами требуется слишком большой одноэлектронный базис;
- малые компоненты, наличие которых в решаемой системе уравнений, приводит к заметным дополнительным вычислительным затратам в расчетах в сравнении с двухкомпонентными расчетами (то есть учитывающими спин-орбитальное взаимодействие) и, тем более нерелятивистскими (однокомпонентными).

От данной проблемы можно уйти с помощью метода релятивистского псевдопотенциала (РПП). В его основе заложена концепция замораживания химически неактивного атомного остова после выполнения расчета атома. Эта идея была успешно реализована в

вычислениях различных спектроскопических и других физико-химических свойств молекул с тяжелыми атомами.

Метод РПП имеет следующие достоинства:

- в расчет включены явно лишь валентные электроны, которые химически активны;
- радиальные узлы больших компонент исходных четырехкомпонентных спиноров сглажены в основной области;
- малые компоненты в явной форме исключены из расчетов.

Таким образом, число одноэлектронных базисных функций может быть минимизировано, а значит время вычисления двухэлектронных интегралов и дисковая память, что требуется для хранения, могут быть кардинально сокращены. Этот метод также позволяет использовать хорошо развитую технику нерелятивистского расчета, когда релятивистские эффекты, в том числе и спин-орбитальное взаимодействие, учитываются в нем посредством некоторых нелокальных или радиально-локальных потенциалов. В рамках метода РПП удалось избежать значительной части усложнений, которые вызваны использованием релятивистского гамильтониана ДК(В).

### 3.2. Двухкомпонентные приближения

Кратко рассмотрим наиболее популярное двухкомпонентное приближение, которое применяется в современных расчетах, где необходимо учитывать релятивистские эффекты: выражение малых компонент через большие.

Связь малых и больших компонент биспинора можно выразить в следующем виде:

$$\psi^S = \mathbf{X}\psi^L . \quad (12)$$

Общий вид оператора  $\mathbf{X}$  неизвестен, поэтому для его представления используются приближенные выражения. Из уравнения Дирака

$$\begin{cases} c(\vec{\sigma} \cdot \vec{\mathbf{p}})\psi^S + V(r)\psi^L = E\psi^L \\ c(\vec{\sigma} \cdot \vec{\mathbf{p}})\psi^L - 2c^2\psi^S + V(r)\psi^S = E\psi^S \end{cases} ,$$

следует:

$$\phi^S = \frac{1}{2c}\omega(r)(\vec{\sigma} \cdot \vec{\mathbf{p}})\phi^L , \quad (13)$$

а уравнение для большой компоненты приобретает вид:

$$(V(r) - E)\psi^L + [(\vec{\sigma} \cdot \vec{\mathbf{p}})\omega(r)(\vec{\sigma} \cdot \vec{\mathbf{p}})]\psi^L = 0 , \quad (14)$$

где

$$\omega(r) = \left(1 + \frac{E - V(r)}{2c^2}\right)^{-1} = \frac{2c^2}{2c^2 - V(r)} \left(1 + \frac{E}{2c^2 - V(r)}\right)^{-1}. \quad (15)$$

Наиболее известными приближениями для  $\omega(r)$  являются:

- приближение Паули — разложение  $\omega(r)$  по степеням  $c^{-1}$ , т.е. левого выражения в (15);
- и релятивистское приближение нулевого (первого) порядка (РПНП (РППП) — разложение  $\omega(r)$  по степеням энергии  $E$ , т.е. правого выражения в 15.

Последнее было предложено в работе ван Ленте, Баерендса и Снайдерса (1993) [19]. В отличие от приближения Паули, РПНП (РППП) приводят к вариационно стабильным решениям, хотя нелинейность по потенциалу не является физически корректной и оправданной для многих приложений.

### 3.3. Релятивистские псевдопотенциалы

Дальнейший шаг — это исключение химически инертных остовных электронов из молекулярного расчета. При проведении расчетов молекул с тяжелыми атомами гамильтониан ДК(Б) обычно заменяется некоторым эффективным гамильтонианом

$$\mathbf{H}^{\text{Ef}} = \sum_{i_v} [\mathbf{h}^{\text{Schr}}(i_v) + \mathbf{U}^{\text{Ef}}(i_v)] + \sum_{i_v > j_v} \frac{1}{r_{i_v j_v}}, \quad (16)$$

в котором индексы  $i_v$  и  $j_v$  пробегают только по валентным и явно включенным в релятивистский расчет внешним остовным электронам, а  $\mathbf{U}^{\text{Ef}}$  — оператор релятивистского эффективного потенциала остова, описывающий в первую очередь взаимодействия явно включенных электронов с теми, которые исключены из РПП расчета. В выражении (16)  $\mathbf{h}^{\text{Schr}}$  — нерелятивистский одноэлектронный гамильтониан Шредингера:

$$\mathbf{h}^{\text{Schr}} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + \mathbf{V}.$$

В отличие от четырехкомпонентной электронной волновой функции, используемой в расчетах ДК(Б), волновая функция в расчете с РПП может быть как двух-, так и однокомпонентной.

Существует много различных псевдопотенциалов, отличающихся способом построения, например: ПП Фудзинаги [20–22], сепарабельные ПП [23–25]. Однако, в данной работе использовались согласованные по форме (СпФ) ПП.

Последние были разработаны группой К. Питцера и описаны в первую очередь в работах [26, 27]. Схема построения СпФ псевдопотенциалов заключается в том, что численные псевдоспиноры  $\tilde{\varphi}_{n_v l j}(r)$  конструируются из больших компонент  $P_{n_v l j}(r)$  самых внешних четырехкомпонентных спиноров таким образом, что псевдоспиноры становятся безузловыми функциями (только один псевдоспинор строится для каждой пары квантовых чисел  $(l, j)$  при условиях  $l < L$  и  $j = |l \pm 1/2|$ ):

$$\tilde{\varphi}_{n_v l j}(r) = \begin{cases} P_{n_v l j}(r), & r \geq R_c, \\ f(r) = r^\gamma \sum_{i=0}^4 a_i r^i, & r < R_c, \end{cases} \quad (17)$$

$$l = 0, 1, \dots, L, \quad j = |l \pm \frac{1}{2}|,$$

где  $L$  на 1 больше самого высокого орбитального момента у остовных спиноров. Ведущая степень  $\gamma$  в полиноме обычно выбирается равной  $l+2$  или  $l+1$  для того, чтобы обеспечить достаточное “выталкивание” валентных электронов из остовой области (вместо использования условия ортогональности по отношению к занятым остовным состояниям).

Компоненты РПП  $U_{lj}(r)$  определяются в результате обращения хартри-фоковских уравнений для заданных псевдоспиноров с  $l=0, \dots, L$  и  $j=|l \pm \frac{1}{2}|$  [28]:

$$U_{lj}(r) = \tilde{\varphi}_{n_v l j}^{-1}(r) \left[ \left( \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{Z}{r} - \tilde{\mathbf{J}}(r) + \tilde{\mathbf{K}}(r) + \varepsilon_{n_v l j} \right) \tilde{\varphi}_{n_v l j}(r) \right], \quad (18)$$

где  $Z$  — заряд ядра,  $\tilde{\mathbf{J}}$  и  $\tilde{\mathbf{K}}$  — кулоновский и обменный операторы, построенные на псевдоспинорах,  $\varepsilon_{n_v l j}$  — одноэлектронная (орбитальная) энергия соответствующего спинора. Таким образом,  $\tilde{\varphi}_{n_v l j}$  становятся решениями уравнений Хартри–Фока нерелятивистского типа (т.е. с нерелятивистской кинетической энергией) в схеме  $jj$ -связи для “псевдоатома” с удаленными остовными электронами и с эффективными потенциалами  $U_{lj}(r)$ .

Оператор радиально-локального РПП обычно записывается в форме:

$$\mathbf{U}^{Ef} = U_{LJ}(r) + \sum_{l=0}^L \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} [U_{lj}(r) - U_{LJ}(r)] \sum_{m=-j}^j |ljm\rangle \langle ljm|. \quad (19)$$

Отметим также, что оператор РПП может быть легко переписан в спин-орбитальном представлении с помощью тождества для проекторов  $\mathbf{P}_{lj}$ :

$$\mathbf{P}_{l\pm} = \frac{1}{2l+1} \left[ \left( l + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \mathbf{P}_l \pm 2\mathbf{P}_l(\vec{\mathbf{l}} \cdot \vec{\mathbf{s}}) \mathbf{P}_l \right], \quad (20)$$

где

$$\mathbf{P}_{l\pm} \equiv \mathbf{P}_{l, j(=|l \pm 1/2|)} \equiv \sum_{m=-j}^j |ljm\rangle \langle ljm|, \quad \mathbf{P}_l \equiv \sum_{m_l=-l}^l |lm_l\rangle \langle lm_l|.$$

## 4. Методы расчета химического сдвига рентгеновских эмиссионных линий

Линии РЭС соответствуют электронным переходам между оболочками, которые локализованы в атомных остовах. Сравнивая экспериментальные и теоретические данные РЭС, можно проанализировать валентность (точнее, эффективное валентное состояние) атома в химическом соединении. Результаты по определению валентного состояния атомов в различных соединениях из данных РЭС, приводятся, в частности, в работах [29–31]. Авторы оценивают заселенности  $3d$ -оболочек в различных металлах путем сравнения измеренного отношения интенсивностей линий рентгеновского излучения  $K_\alpha$  и  $K_\beta$  с результатами атомных расчетов методом многоконфигурационного Дирака–Фока. В работах [32, 33] была изучена электронная структура различных соединений путем сравнения экспериментальных данных по химическим сдвигам РЭС с результатами соответствующих атомных расчетов.

ХС линий РЭС характеризует процессы, происходящие в атомных остовах. В общих случаях такие свойства описываются средними значениями некоторых квантовомеханических операторов, матричные элементы которых в значительной степени определяются поведением соответствующих одноэлектронных состояний на ядрах или в атомных остовах. Иными словами, свойства и параметры, которые представляют интерес, сильно зависят от электронной конфигурации (эффективного валентного состояния) данного атома в соединении (АвС), а не от специфики химических связей между атомами. Далее будем называть такие свойства характеристиками АвС (или “остовными характеристиками”, “остовными свойствами” и “остовными параметрами”).

### 4.1. Расчет химического сдвига в приближении изолированного атома

Исследования [34–39] посвящены вычислению химических сдвигов РЭС в приближении изолированных атомов методом ССП. В этих работах химический сдвиг представляется в виде некоторой функции чисел заполнения валентных оболочек. Целью является конкретизация функциональной зависимости химических сдвигов от чисел заполнения для интерпретации экспериментальных данных в терминах чисел заполнения валентных оболочек.

Вычисление химического сдвига рентгеновской линии в рамках данного метода проводится следующим образом. Находятся энергии перехода  $\Delta E_{FI}(N_1, \dots, N_V, \dots, N_S)$  для

состояний атома с отличающимися значениями чисел заполнения валентных оболочек (индексами  $I$  и  $F$  обозначены оболочки, которым принадлежат начальное и конечное одноэлектронные состояния для рассматриваемого перехода; числа заполнения валентных оболочек обозначены индексами  $N_V, \dots, N_S$ ). Значение химического сдвига равно разности этих энергий:

$$\chi_{FI} = \Delta E_{FI}(N_1, \dots, N_V, \dots, N_S) - \Delta E_{FI}(N_1, \dots, N'_V, \dots, N'_S),$$

где наборы чисел заполнения валентных оболочек  $N_V, \dots, N_S$  и  $N'_V, \dots, N'_S$  определяют состояния изолированного атома, соответствующие соединениям, между которыми вычисляется химический сдвиг.

В работе [40] были исследованы экспериментально и теоретически ХС линий РЭС для соединений Ru, Pr, Yb. В частности, была представлена система YbF<sub>3</sub> относительно Yb. Она, в сущности, не отличается от той, что рассмотрена в нашей работе (см. ниже), так как в данном случае величина ХС линий РЭС определяется в большей степени изменением заселенности  $4f$ -оболочки, которая меняется лишь у YbF<sub>3</sub> относительно и YbF<sub>2</sub> и Yb. Если сравнивать YbF<sub>2</sub> с Yb, то отличие, в основном, будет заключаться в заселенности  $6s$ ,  $6p$ -оболочек, изменение чисел заполнения на которых слабо влияет на величину химического сдвига. Иными словами можно сказать, что ХС линий РЭС в соединении YbF<sub>2</sub> в соответствии с Yb в пределах точности эксперимента пренебрежимо мал. Поэтому можно сравнивать ХС систем YbF<sub>3</sub>/YbF<sub>2</sub> или YbF<sub>3</sub>/Yb.

Эксперименты были проведены для кристаллов, то есть был измерен химический сдвиг  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -линий для кристалла YbF<sub>3</sub> относительно металлического Yb. Были получены следующие данные:  $K_{\alpha 1} = 579 \pm 26$  меВ и  $K_{\alpha 2} = 570 \pm 114$  меВ.

Теоретическое исследование состояло в анализе заселенности  $4f$ -оболочки на атоме Yb. Таким образом, ХС были посчитаны в приближении изолированного атома, получены следующие величины:  $K_{\alpha 1} = 635$  меВ и  $K_{\alpha 2} = 562$  меВ.

Теоретические результаты в работе [40] достаточно хорошо согласуются с экспериментальными. Однако это не означает, что исследование ХС РЭС более сложных структур в приближении изолированного атома, будет также хорошо соответствовать эксперименту.

Полноэлектронные молекулярные расчеты распределения электронной плотности многократно более трудоемкие по сравнению с атомными в силу пониженной симметрии и существенно большего количества электронов, которые необходимо включать в расчет явным образом. Более того, обусловленная ограниченной машинной точностью и использованием конечных базисных наборов погрешность молекулярных расчетов, тем более с



учетом корреляционных и релятивистских эффектов, на порядок величины и более выше атомных. В итоге прямое вычисление химического сдвига как разности двух больших величин (близких по величине энергий рентгеновского перехода в различных соединениях атома) в полноэлектронных молекулярных расчетах является в настоящее время задачей слишком трудоемкой и далеко не всегда выполнимой для представляющих практический интерес случаев.

#### 4.2. Химический сдвиг как разность средних значений эффективного одноэлектронного оператора

В работах [7, 8] был предложен метод расчета химических сдвигов линий рентгеновского эмиссионного спектра для тяжелых атомов. Его суть заключается в том, что химический сдвиг линии РЭС считается как среднее значение оператора  $\overline{\chi_{FI}}$ :

$$\overline{\chi_{FI}}(M, A) = \overline{\Delta E_{FI}}(M) - \overline{\Delta E_{FI}}(A) = \text{Tr}[\overline{\chi_{FI}}(D(M) - D(A))]. \quad (21)$$

В этом уравнении  $M$  – это обозначение соединения, для которого вычисляется ХС, а  $A$  – соединения (атома), относительно которого проводится расчет.  $D$  – матрица плотности для валентных электронов.

Однако, как сказано выше, при расчетах в приближении РПП, спиноры, отвечающие валентным электронам, “сглаживаются” в остальной области. Полученные таким образом функции называются псевдоспинорами. Использовать матрицу плотности, построенную на таких псевдоспинорах, для вычисления ХС нельзя. Преодолеть эту проблему помогает процедура одноцентрового восстановления (ОЦВ), которая описана в [5, 6]. Она заключается в замене атомных псевдоспиноров для на эквивалентные им четырехкомпонентные спиноры. Последние получены в результате расчета электронной структуры в виде разложения по четырехкомпонентным спинорам, которые центрированы на одном атоме и являются собственными функциями операторов полного момента  $J$  и его проекции  $J_z$ :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{nljm} c_{nljm}^i \begin{pmatrix} f_{nlj}(r)\Omega_{ljm}(\vec{r}/r) \\ g_{nlj}(r)\Omega_{2j-l,jm}(\vec{r}/r) \end{pmatrix}. \quad (22)$$

В этом выражении  $\varphi_i(\vec{r})$  – биспинор,  $f_{nlj}(r)$  и  $g_{nlj}(r)$  – радиальные функции большой и малой компоненты спинора, соответствующего значениям главного квантового числа  $n$ , орбитального и полного моментов  $l$  и  $j$ ;  $\Omega_{ljm}(\vec{r}/r)$  – сферические спиноры с определенными значениями угловых квантовых чисел.

Переразлагая одночастичную матрицу плотности  $\rho$  в этом представлении, можно определить распределение электронов по “парциальным ( $lj$ ) волнам” данного атома. Полное (дробное) количество электронов  $N_{lj}$  с определенными значениями квантовых чисел  $l$  и  $j$  будет определяться суммой диагональных элементов соответствующего блока матрицы плотности:

$$N_{lj}^A = \sum_{nm} \rho_{nljm, nljm}. \quad (23)$$

Способ определения “эффективного” состояния АвС основан на использовании свойства пропорциональности валентных спиноров в атомной области [8], в этом случае переразложение ведется не по всему пространству, а только внутри остова радиуса  $R_c$ . Тогда разложение (22) приобретает следующий вид:

$$\varphi_i(\vec{r}|r < R_c) = \sum_{ljm} c_{ljm}^i \begin{pmatrix} \eta_{lj}^f(r) \Omega_{ljm}(\vec{r}/r) \\ \eta_{lj}^g(r) \Omega_{2j-l, jm}(\vec{r}/r) \end{pmatrix}, \quad (24)$$

где  $\eta_{lj}^f(r)$  и  $\eta_{lj}^g(r)$  – радиальные части большой и малой компонент некоторых реперных биспиноров, которые заранее выбираются для каждой пары значений  $l$  и  $j$ . В отличие от выражения (22), это разложение действует только внутри остова рассматриваемого атома  $r < R_c$ . Нормировка  $\eta_{lj}(r) = \begin{pmatrix} \eta_{lj}^f(r) \\ \eta_{lj}^g(r) \end{pmatrix}$  выбрана таким образом, что выполняется соотношение

$$\int_{r < R_c} ||\eta_{lj}(r)||^2 r^2 dr = 1. \quad (25)$$

В рамках этого формализма, непосредственное определение количества электронов с заданными значениями  $l$  и  $j$  не представляется возможным. Сумма диагональных элементов соответствующих подматриц плотности будет равна так называемым “зарядам парциальных волн” валентных (и субвалентных) электронов  $q_{lj}^{WA}$  внутри атомного остова  $r < R_c$  (подробнее см. [8]). Эти величины не зависят от используемого базиса, также через них выражается ряд внутриостовных свойств, таких, как химические сдвиги РЭС.

## 5. Результаты расчетов фторидов иттербия

В данной работе для анализа химического сдвига линий РЭС на тяжелом атоме по приведенным ниже основаниям была выбрана для исследования химических сдвигов РЭС для  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -линий такая система, в которой ХС соединения  $YbF_3$  считался относительно  $YbF_2$ .

Во-первых, атом  $Yb$  является одним из немногих лантаноидов, имеющих переменную валентность II/III, его электронная конфигурация –  $[Xe]4f^{14}6s^2$ . В валентном состоянии II в образовании химической связи участвуют два электрона с  $6s$ -орбитали, а в III – также два электрона с  $6s$ -орбитали и один с  $4f$ -орбитали. Таким образом, получается, что в соединении, где атом иттербия находится в трехвалентном состоянии, наблюдается большое значение химического сдвига линий РЭС. Как уже было сказано, это связано с тем, что  $4f$ -орбиталь считается валентной по энергии, однако локализована в основной области атома, поэтому изменение электронной плотности на ней существенно повлияет на энергию линий РЭС.

Релятивистский псевдопотенциал для атома  $Yb$ , на котором будут вычислены ХС линий РЭС, был выбран, исходя из следующих соображений. Все 70 электронов, принадлежащих иттербию,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 6s^2$ , и распределенных по электронным оболочкам таким образом, были разделены на две группы. Остовные 28 электронов ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ) исключены из явного рассмотрения в расчете (иными словами, убраны в ПП), а оставшиеся 42 ( $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 6s^2$ ) явно включены в расчет. Такое разделение основано на том, что при уходе одного  $f$ -электрона на образование химической связи, изменяется сама  $4f$ -оболочка, а значит возмущаются и ближайшие к ней,  $4s$ ,  $4p$  и  $4d$ . Энергетически некорректно убрать их из явного рассмотрения в задаче и не учитывать этого возмущения. Таким образом, был построен 42е-ПП для атома  $Yb$  (Н. С. Мосягин), а также согласованный с ним базис  $(10s10p7d7f)/[9s8p5d4f]$  (А. В. Зайцевский).

Вторая причина, которая повлияла на выбор системы для теоретического исследования в работе, состоит в том, что только в случае с трехвалентным  $Yb$ , когда открывается  $4f$ -оболочка, возникают технические трудности, связанные с расчетом незаполненной оболочки. У атома  $Yb(II)$  все оболочки закрытые, что представляет из себя достаточно простую в теоретическом плане ситуацию, в которой не может быть существенных ошибок, связанных с незаполненностью оболочек.

Правильное описание электронной структуры тяжелых атомов с открытой  $f$ -орбиталью – это технически очень сложная задача даже для двухатомной системы. Однако ее воз-

можно решить с помощью предложенных методов РПП и одноцентрового восстановления матрицы плотности в остовой области. Сравнение вычисленного по предложенным схемам расчета ХС линий РЭС для атома иттербия с экспериментальными результатами будет являться обоснованием работоспособности использованных методов.

Третья причина заключается в том, что фториды иттербия являются простейшей моделью. В случае фторидов химическая связь между атомами Yb и F имеет явно выраженный ионный характер. Фтор обладает наибольшей электроотрицательностью (ЭО) среди всех элементов Периодической таблицы Д. И. Менделеева. В рамках донорно-акцепторной теории атом фтора является самым сильным акцептором электронов (“забирает” электроны): так как до полностью заполненной *p*-оболочки ему не хватает всего одного электрона, то он “перетягивает” его на себя. Иттербию же присущи чисто металлические свойства – отдает электроны, то есть является, как правило, донором электронов.

В случае с другими соединениями иттербия, например, хлоридами, ситуация уже более сложная. Хотя хлор тоже является акцептором электронов, как и фтор, однако его акцепторные свойства ниже, так как ЭО меньше, чем у фтора. Поэтому связь между Yb и Cl хоть и будет тоже иметь ионный характер, но доля ковалентного взаимодействия будет присутствовать. Если рассматривать интерметаллические соединения, такие как алюминиды иттербия, то ситуация становится еще более сложной, так как и Yb, и Al являются донорами электронов. Принципы донорно-акцепторной теории перестают работать для такой системы. Связь между атомами будет иметь уже чисто ковалентный характер, что является уже совершенно другой системой, требующей иного описания. Поэтому были выбраны фториды, где такие проблемы не возникают.

Для описания фторов был применен полноэлектронный базис aug-cc-pVDZ [41, 42], то есть все 9 электронов атома явно участвуют в расчетах.

В работе был использован компьютерный код [43], в котором реализовано крамерс-неограниченное двухкомпонентное приближение.

## 5.1. Молекулярные расчеты

Первый этап работы заключался в расчете одиночных молекул YbF<sub>2</sub> и YbF<sub>3</sub>. Вычисления показали, что для YbF<sub>2</sub> энергитически выгодна уголковая структура с одинаковыми длинами связи Yb–F (см. рис. 2а), а для YbF<sub>3</sub> – плоская с одинаковыми углами ∠FYbF и длинами связи Yb–F (см. рис. 2б). В таблице 1 приведены равновесные структурные параметры. Именно для таких структур были рассчитаны энергии K<sub>α1</sub>-, K<sub>α2</sub>-линий РЭС.



Рис. 2. Равновесная конфигурация для молекул а)  $\text{YbF}_2$  и б)  $\text{YbF}_3$ . Атом Yb обозначен коричневым цветом, атом F – красным

Метод	HF		PBE0	
Структурные параметры	Yb–F, нм	$\angle \text{FYbF}$ , град.	Yb–F, нм	$\angle \text{FYbF}$ , град.
$\text{YbF}_2$	0.209	133	0.203	120
$\text{YbF}_3$	0.199	120	0.197	120

Таблица 1. Вычисленные структурные параметры молекул  $\text{YbF}_2$  и  $\text{YbF}_3$

## 5.2. Моделирование встроенного в кристалл кластера

Следующий этап расчетов состоит в построении кластеров, моделирующих кристаллическую структуру  $\text{YbF}_2$  и  $\text{YbF}_3$ . Этот шаг важен, так как все экспериментальные данные для ХС линий РЭС сделаны для кристаллов. И если молекулярные расчеты в случае простейших систем еще могут быть сопоставимы с экспериментальными результатами, полученными для кристаллов, то для более сложных случаев такое соответствие сложно осуществить из-за вычислительных проблем – электронная плотность вокруг атома, для которого вычисляются ХС, в молекуле значительно отличается от той, что в кристалле. Поэтому имеет смысл моделировать именно кристаллическую структуру соединения, чтобы правильно описывать электронную плотность на атоме.

Также в дальнейшем развитии работы планируется применять более точный метод вычисления электронной плотности, такой как метод связанных кластеров (СК). На практике, однако, он применим к системам небольшого размера. Связано это с вычислительными мощностями компьютеров, так как трудности расчета определяется числом явно учитываемых электронов в системе и сложностью электронной структуры. Например, для рассматриваемой в работе задачи, методом СК могут быть включены в расчет только центральный атом иттербия и его ближайшее окружение. Так что использование известных

методов вычисления кристаллической структуры не подходит.

Таким образом, на примере соединений  $\text{YbF}_2$  и  $\text{YbF}_3$  в данной части работы будут моделироваться кластеры, задача которых описать максимально верно (как в кристалле) электронную структуру в области, включающую в себя атома иттербия в центре и его первое окружение, соответствующее кристаллической структуре.

### 5.2.2. Кластер для кристалла $\text{YbF}_2$

Структурные параметры для построения кластера были взяты из экспериментальной работы [44], в которой был исследован кристалл  $\text{YbF}_2$ : пространственная группа симметрии –  $\text{Fm-3m}$  (225); параметры элементарной ячейки –  $a = 0.55991$  нм,  $b = 0.55991$  нм,  $c = 0.55991$  нм,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (см. рис. 3).

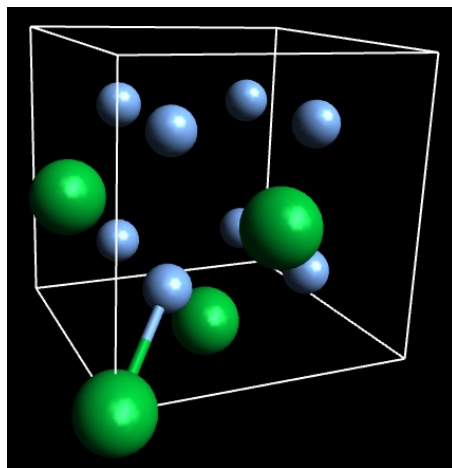


Рис. 3. Элементарная ячейка кристалла  $\text{YbF}_2$

Элементарная ячейка была протранслирована по всем направлениям, и из полученной расширенной ячейки вырезали кластер  $\text{YbF}_8\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$  из следующих соображений.

Во-первых, в центре кластера должен располагаться атом, для которого будут вычислены энергии  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -линий РЭС, то есть атом иттербия. Для его описания в расчетах использован 42e-ПП и согласованный с ним базис  $(10s10p7d7f)/[9s8p5d4f]$ .

Во-вторых, ближайшее окружение центрального Yb состоит из восьми атомов фтора, расположенных на одинаковом расстоянии, 0.242 нм, от центра (то есть находящимися в вершинах куба, см. рис. 4). Будем также называть эти атомы первой координационной сферой, а кластер  $\text{YbF}_8$  – “минимальным”. Как было сказано выше, постановка задачи требует, чтобы электронная структура в области от центрального атома иттербия до его ближайших соседей моделировалась в расчетах максимально корректно, следовательно эти атомы будут описаны с помощью полноэлектронного базиса aug-cc-pVTZ. Таким об-

разом, кластер  $\text{YbF}_8$  состоит из 114 электронов, явно учитываемых в расчете.

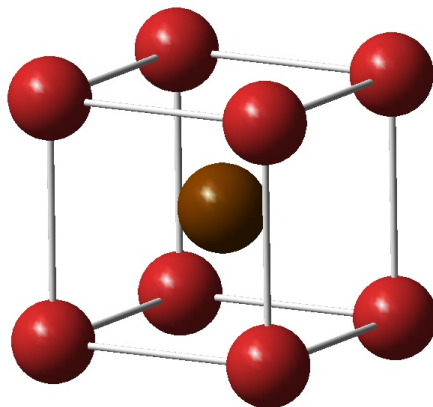


Рис. 4. Структура “минимального” кластера  $\text{YbF}_8$ . Центральный атом Yb – коричневого, F из первой коорд. сферы – красные

В-третьих, в “минимальном” кластере,  $\text{YbF}_8$ , предполагается, что центральный атом иттербия имеет заряд  $+2$  (находится в валентном состоянии II), то есть проявляет свои донорные свойства, как металл, и отдает на образование химических связей два электрона. Атомы фтора, в свою очередь, являясь акцепторами электронов, имеют заряд  $-1$  на каждом. Таким образом, получается, что заряд “минимального” кластера  $\text{YbF}_8$  равен  $-6$ . Расчет такого кластера не имеет особого физического смысла, так как в реальности не существуют такие системы с большим отрицательным зарядом – они неустойчивы. Иными словами, электронная структура не будет правильно моделироваться в нужной нам области, в которой атомы расположены при экспериментально равновесной геометрии.

Решить возникшую проблему можно следующим образом: рассмотреть в рамках простейшей модели дальнейшее окружение центрального Yb, второе, третье, и смоделировать атомы из них как некие эффективные атомы с определенным зарядом, который в сумме будет компенсировать отрицательный заряд “минимального” кластера  $\text{YbF}_8$ , чтобы весь кластер был электронейтральным.

Вторая координационная сфера центрального атома иттербия состоит из двенадцати атомов Yb (см. рис. 5), расположенных на одинаковом расстоянии от центра,  $0.396$  нм. Эти атомы описываются 2e-ПП (Н. С. Мосягин), то есть два электрона, принадлежащих валентной  $6s$ -орбитали, учтены явно в расчете, а остальные 68 убраны в ПП, и минимальным базисом ( $4s4p4d$ ) (Н. С. Мосягин). Заряд на атомах задается  $+1.5$ .

Третья координационная сфера включает в себя двадцать четыре атома F (см. рис. 6), находящихся на расстоянии  $0.464$  нм от центра. Моделируются они как точечные заряды (с помощью возможностей кода [43]) с зарядом  $-0.5$  и минимальным базисом ( $3s$ )/[ $2s$ ]

(3-21G) [45]. Таким образом кластер  $\text{YbF}_8\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$  электронейтрален.

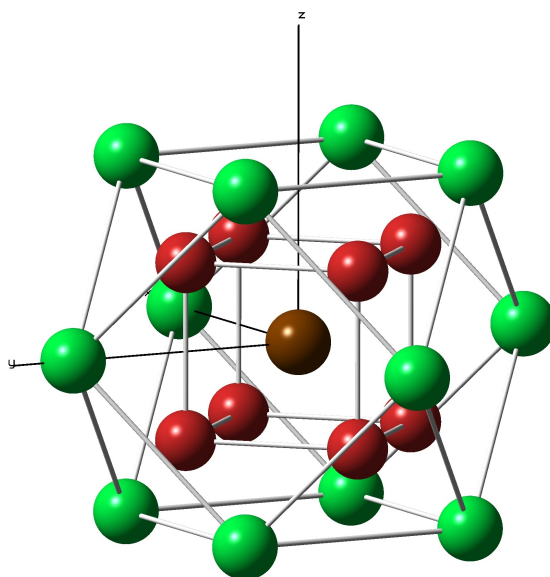


Рис. 5. Структура кластера  $\text{YbF}_8\text{Yb}_{12}$ . Центральный атом Yb – коричневым, F из первой коорд. сферы – красные, Yb из второй коорд. сферы – зеленые

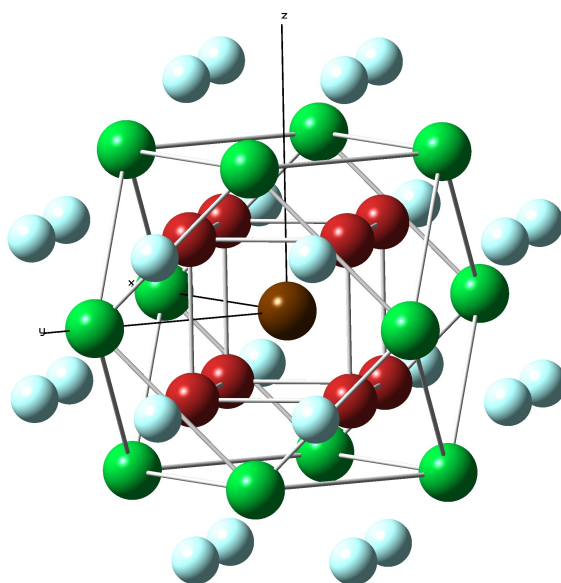


Рис. 6. Структура кластера  $\text{YbF}_8\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$ . Центральный атом Yb – коричневым, F из первой коорд. сферы – красные, Yb из второй коорд. сферы – зеленые, F из третьей коорд. сферы – голубые

Именно для кластера  $\text{YbF}_8\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$  с описанной выше структурой был проведен расчет энергий  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -линий РЭС. Геометрия кластера не оптимизировалась, вычисления были сделаны в “точке”, то есть при заданной пространственной конфигурации, взятой из экспериментальных данных [44].



### 5.2.2. Кластер для кристалла $\text{YbF}_3$

Кластер, описывающий кристаллическую структуру соединения  $\text{YbF}_3$ , был построен, исходя из тех же соображений, что были рассмотрены в предыдущем пункте. Структурные параметры для элементарной ячейки кристалла были взяты из экспериментальной работы [46]: пространственная группа симметрии –  $\text{Pnma}$  (62); параметры элементарной ячейки –  $a = 0.6218$  нм,  $b = 0.6785$  нм,  $c = 0.4431$  нм,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (см. рис. 7).

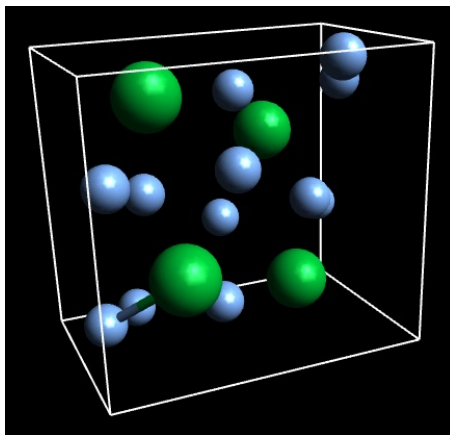
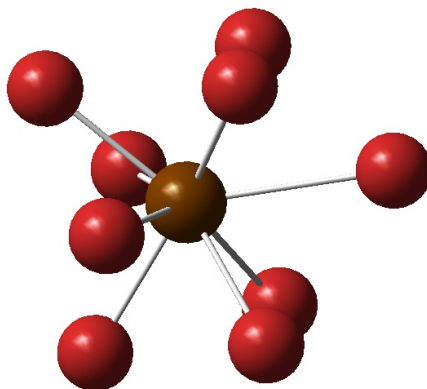


Рис. 7. Элементарная ячейка кристалла  $\text{YbF}_3$

Элементарная ячейка аналогично была транслирована во всех направлениях. В полученной таким способом расширенной ячейке был выбран атом иттербия в качестве центра кластера. Однако из-за более сложной структуры кристалла  $\text{YbF}_3$ , чем у  $\text{YbF}_2$ , нельзя четко выделить координационные сферы, вокруг центрального  $\text{Yb}$ , но можно определить координационные слои. Таким образом, ближайшее окружение иттербия в центре состоит из девяти атомов фтора, которые расположены на расстоянии  $0.222 - 0.261$  нм (см. рис. 8 и табл. 2).

Рис. 8. Структура “минимального” кластера  $\text{YbF}_9$ . Центральный атом  $\text{Yb}$  – коричневого,  $\text{F}$  из первой коорд. области – красные



В “минимальном” кластере  $\text{YbF}_9$  аналогичным образом подразумевается, что атом  $\text{Yb}$  имеет заряд  $+3$ , а  $\text{F}$  –  $-1$ , поэтому общий заряд равен  $-6$ . Для центрального атома будут вычисляться энергии  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -линий РЭС, поэтому для его моделирования в расчетах использован  $42e$ -ПП и согласованный с ним базис  $(10s10p7d7f)/[9s8p5d4f]$ . Атомы фтора описаны с помощью полноэлектронного базиса  $\text{aug-ss-pVTZ}$ .

Следующий (второй) координационный слой состоит из двенадцати атомов иттербия и двадцати четырех атомов фтора, которые находятся на расстоянии  $0.353 - 0.469$  нм от центра (см. рис. 9 и табл. 2). Стоит отметить, что размер вырезанных кластеров  $\text{YbF}_9\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$  и  $\text{YbF}_8\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$  сопоставим.

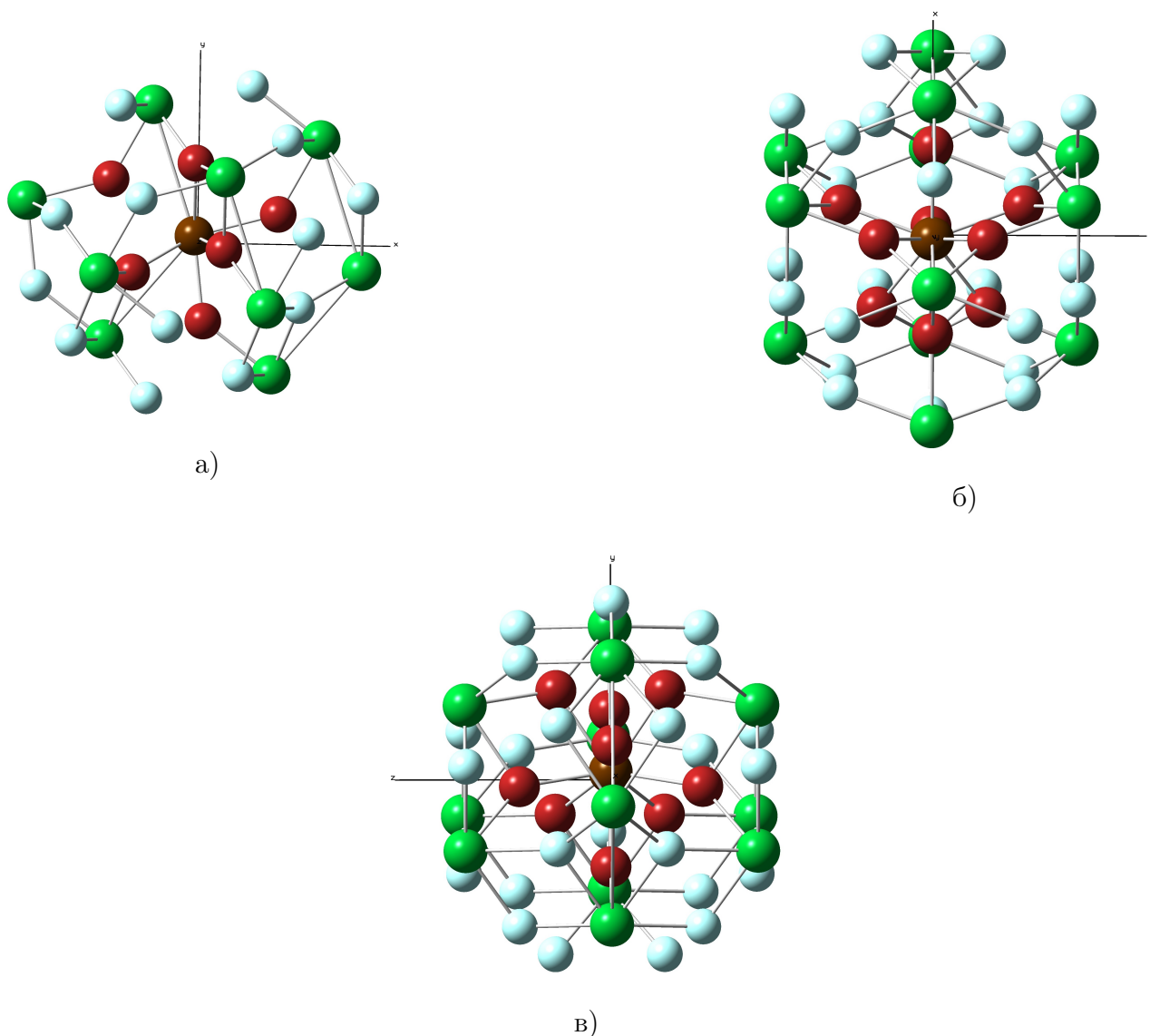


Рис. 9. Структура кластера  $\text{YbF}_9\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$  в проекциях на плоскости а) XY, б) XZ, в) YZ.

Центральный атом  $\text{Yb}$  – коричневого,  $\text{F}$  из первой коорд. области – красные,  $\text{Yb}$  из второй коорд. области – зеленые,  $\text{F}$  из второй коорд. области – голубые

	Yb–F 1коорд.сфера(слой)	Yb–Yb 2коорд.сфера(слой)	Yb–F 3(2)коорд.сфера(слой)
Кластер YbF <sub>8</sub> Yb <sub>12</sub> F <sub>24</sub>	0.242	0.396	0.464
Кластер YbF <sub>9</sub> Yb <sub>12</sub> F <sub>24</sub>			0.353
			0.378
			0.378
			0.406
			0.406
		0.356	0.416
		0.356	0.419
	0.222	0.380	0.419
	0.225	0.380	0.419
	0.226	0.411	0.419
	0.226	0.411	0.431
	0.227	0.431	0.435
	0.227	0.431	0.435
	0.229	0.431	0.442
	0.229	0.431	0.442
	0.261	0.443	0.451
		0.443	0.451
			0.456
			0.456
			0.466
			0.466
			0.469
			0.469

Таблица 2. Расстояния от центрального Yb до всех остальных атомов в кластерах  
YbF<sub>9</sub>Yb<sub>12</sub>F<sub>24</sub> и YbF<sub>8</sub>Yb<sub>12</sub>F<sub>24</sub>, нм

Атомы иттербия из второй координационной области моделируются Зе-ПП (Н. С. Мосягин). Этот псевдопотенциал построен для конфигурации  $[\text{Xe}4f^{13}]5d^{0.6}6s^{0.1}6p^{0.1}$ , то есть для состояния, когда один электрон с  $4f$ -оболочки переходит на  $5d$ -оболочку. Явно вклю-

ченными в расчет являются  $6s^25d^1$ -состояния данного атома с учетом их гибридизации и поляризации в соединении, а оставшиеся  $[\text{Xe}4f^{13}]$ -электроны описаны посредством псевдопотенциала. Использован базис (7s5p3d) для Yb (Н. С. Мосягин). И заряд на атомах задан +2.5.

Атомы фтора из второй координационной области представляются как точечные заряды с зарядом -1 и минимальным базисом (3s)/[2s] (3-21G) [45].

Таким образом, построенный нами кластер  $\text{YbF}_9\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$  является электронейтральным. И именно для такого кластера, с описанной выше структурой, был проведен расчет энергий  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -линий РЭС. Геометрия кластера не оптимизировалась, вычисления были сделаны в “точке”, то есть при заданной пространственной конфигурации, взятой из экспериментальных данных [46].

## 6. Результаты расчетов химических сдвигов фторидов иттербия

В работе проведены расчеты химических сдвигов  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -линий РЭС методом, разработанным в [7, 8], для молекулы  $\text{YbF}_3$  в сравнении с молекулой  $\text{YbF}_2$ , а также для кластера  $\text{YbF}_9\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$  в сопоставлении с кластером  $\text{YbF}_8\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$ . Результаты приведены в таблице 3.

Метод	Линии РЭС	$\text{YbF}_3/\text{YbF}_2$	$\text{YbF}_9\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}/\text{YbF}_8\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$
HF	$K_{\alpha 1}$	710	702
	$K_{\alpha 2}$	634	627
PBE0	$K_{\alpha 1}$	589	628
	$K_{\alpha 2}$	525	559

Таблица 3. Вычисленные значения химического сдвига для линий  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  для молекул  $\text{YbF}_3/\text{YbF}_2$  и кластеров  $\text{YbF}_9\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}/\text{YbF}_8\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$ , мэВ

Полученные теоретические данные сравниваются с экспериментальным значением ХС  $K_{\alpha}$ -линии для кристалла  $\text{YbF}_3$  относительно металлического  $\text{Yb}$ , полученным группой Сумбаева в ПИЯФ:  $557 \pm 27$  мэВ [47]. Приведенное авторами работы значение для  $K_{\alpha}$ -линии, означает, что в самом эксперименте величины химического сдвига для линий  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  оказались неразличимы, то есть  $557 \pm 27$  мэВ соответствует и  $K_{\alpha 1}$ -линии, и  $K_{\alpha 2}$ -линии.

Похожие результаты представлены в работе [40], где авторы привели данные эксперимента для обеих  $K_{\alpha}$ -линий:  $K_{\alpha 1} = 579 \pm 26$  мэВ и  $K_{\alpha 2} = 570 \pm 114$  мэВ. Разница в 9 мэВ может быть обусловлена погрешностью прибора.

Как уже было сказано выше, наибольший вклад в величину химического сдвига дает изменение заселенности  $f$ -оболочки. Связано это с тем, что изменение числа заполнения  $f$ -оболочки, локализованной в остовой области, влияет на валентные орбитали атома. Из-за этого они “поджимаются” ближе к ядру, вследствие чего меняется электронная плотность валентных оболочек в остовой области, что, в свою очередь, влияет на величину ХС РЭС. А изменение чисел заполнения  $s$ -оболочки не приводит к такому значительному эффекту. Поэтому можно сравнивать вычисленные данные для систем  $\text{YbF}_3/\text{YbF}_2$  и  $\text{YbF}_9\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}/\text{YbF}_8\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$  с экспериментальным для  $\text{YbF}_3/\text{Yb}$ .

Как видно из таблицы 3, полученные из расчетов данные ХС  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -линий РЭС для атома  $\text{Yb}$  хорошо совпадают с экспериментальным значением. То есть РПП и метод расчета ХС, используемые для решения поставленной в работе задачи, дают разумные

результаты.

Рассмотрим сначала данные ХС, полученные из молекулярных расчетов. Метод Хартри–Фока дает завышенные результаты: для  $K_{\alpha 1}$ -линии на 27% больше, чем в эксперименте, а для  $K_{\alpha 2}$ -линии на 14%. Это объясняется тем, что метод дает электронную плотность без учета корреляций. Отличие вычисленных величин ХС для  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -линий связано с погрешностями расчетов.

При вычислении ХС методом РВЕ0, который учитывает приближенно корреляцию электронов, получаются значения, лучше соответствующие эксперименту, чем в ХФ-расчете: для  $K_{\alpha 1}$ -линии на 6% больше, а для  $K_{\alpha 2}$ -линии на 6% меньше. Аналогично, отличие вычисленных величин ХС для  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -линий связано с погрешностями расчетов.

Для кластерных расчетов тенденция качественно такая же, как и в молекулярных. В ХФ-расчете ХС  $K_{\alpha 1}$ -линии на 27% больше экспериментального значения, а для  $K_{\alpha 2}$ -линии на 13% больше. В расчете методом РВЕ0 ХС  $K_{\alpha 1}$ -линии на 13% больше, а ХС  $K_{\alpha 2}$ -линии совпал с экспериментальным значением, что является случайным совпадением, так как методы ТФП приближенные.

Можно заметить, что кластерные расчеты по точности сопоставления с экспериментом такие же, как молекулярные. Однако, это не является плохим результатом. Наоборот, это говорит о том, что используемые в работе методы для вычисления ХС РЭС одинаково хорошо описывают электронную плотность на тяжелом атоме и в молекулярных, и в кластерных системах. Такое совпадение связано с тем, что сама исследуемая система простая: химическая связь между атомами Yb и F имеет ярко выраженный ионный характер, в ХС обусловлен изменением чисел заполнения  $4f$ -оболочки.

Но в соединениях с другим характером связи ситуация может существенно отличаться, поэтому молекулярных расчетов уже будет не достаточно, чтобы получать осмысленные результаты. Поэтому необходимо развивать метод моделирования кристаллической структуры соединения с помощью встроенного кластера. Более того, можно сделать вывод, что в случае простых соединений оценить величины химический сдвиг РЭС теоретическими вычислениями вполне возможно. Полученные в работе результаты показали, что предложенная кластерная модель для кристаллов  $YbF_2$  и  $YbF_3$  уже в простейшем рассмотрении дает сравнимые с экспериментом результаты, так что необходимо дальнейшее развитие этой модели.

## Заключение

В данной работе были получены следующие основные результаты:

1. Оптимизирована геометрия молекул  $\text{YbF}_2$  и  $\text{YbF}_3$ . Вычислены значения ХС  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -линий РЭС для молекулы  $\text{YbF}_3$  относительно молекулы  $\text{YbF}_2$  методами ХФ и ТФП РВЕ0. Результаты, полученные из расчетов, хорошо согласуются с экспериментальным значением для кристаллических соединений. Это является аргументом в пользу разработанных в ПИЯФ/СПбГУ двухшагового метода расчета соединений с тяжелыми атомами и способа вычисления ХС РЭС.
2. Были предложены варианты кластеров  $\text{YbF}_8\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$  и  $\text{YbF}_9\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$ , моделирующие структуру кристаллов  $\text{YbF}_2$  и  $\text{YbF}_3$  в окрестности центрального иттербия, соответственно.
3. Вычислены значения ХС  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -линий РЭС для кластера  $\text{YbF}_9\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$  относительно  $\text{YbF}_8\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$ . Вычисленные значения тоже хорошо согласуются с экспериментом. Таким образом, предложенная модель построения встроенных кластеров является оправданной и может быть применена для более сложных соединений.

Планируется развитие работы в следующих направлениях:

1. Анализ предложенной вычислительной технологии к расчетам более сложных молекулярных структур, например: для хлоридов иттербия, где связь между атомами Yb и F имеет меньший ионный характер и большую долю ковалентности, чем у фторидов; для интерметаллических соединений, в частности, аллюминидов иттербия, в которых между атомами связь число ковалентная.
2. Развитие разработанных моделей для встроенных кластеров  $\text{YbF}_8\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$  и  $\text{YbF}_9\text{Yb}_{12}\text{F}_{24}$  с учетом релаксации атомов кластера.
3. Расчеты минимальных кластерных моделей для кристаллов  $\text{YbF}_2$ ,  $\text{YbF}_3$  с использованием метода связанных кластеров с целью повышения точности вычислений ХС РЭС.

## Благодарность

Выражаем благодарность профессору К. ван Вюллену за предоставление нам его релятивистского кода DFT [43].

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 14-31-00022).

## Список использованной литературы:

1. Skripnikov L. V., Titov A. V. Theoretical study of thorium monoxide for the electron electric dipole moment search: Electronic properties of  $H\ 3\Delta 1$  in ThO // The Journal of chemical physics. — 2015. — Vol. 142, no. 2. — P. 024301.
2. Titov A. V., Mosyagin N. S. Generalized relativistic effective core potential: Theoretical grounds // International journal of quantum chemistry. — 1999. — Vol. 71, no. 5. — P. 359–401.
3. Accounting for the Breit interaction in relativistic effective core potential calculations of actinides / A. N. Petrov, N. S. Mosyagin, A. V. Titov, I. I. Tupitsyn // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2004. — Vol. 37, no. 23. — P. 4621.
4. GRECPs accounting for Breit effects in Uranium, Plutonium and superheavy elements 112, 113, 114 / N. S. Mosyagin, A. N. Petrov, A. V. Titov, I. I. Tupitsyn. — 2006. — Vol. 15. — P. 229–251.
5. Two-step method for precise calculation of core properties in molecules / A. V. Titov, N. S. Mosyagin, A. N. Petrov, T. A. Isaev // International journal of quantum chemistry. — 2005. — Vol. 104, no. 2. — P. 223–239.
6. Study of P, T-Parity Violation Effects in Polar Heavy-Atom Molecules / A. V. Titov, N. S. Mosyagin, A. N. Petrov et al. // Recent Advances in the Theory of Chemical and Physical Systems. — 2006. — Vol. 15, no. 2. — P. 253–283.
7. Lomachuk Yu. V., Titov A. V. Method for evaluating chemical shifts of x-ray emission lines in molecules and solids // Physical Review A. — 2013. — Vol. 88, no. 6. — P. 062511.
8. Titov A. V., Lomachuk Yu. V., Skripnikov L. V. Concept of effective states of atoms in compounds to describe properties determined by the densities of valence electrons in atomic cores // Physical Review A. — 2014. — Vol. 90, no. 5. — P. 052522.



9. Skripnikov L. V., Titov A. V. Theoretical study of  $\text{ThF}^+$  in the search for  $T, P$ -violation effects: Effective state of a Th atom in  $\text{ThF}^+$  and ThO compounds // Physical Review A. — 2015. — Apr. — Vol. 91. — P. 042504.
10. Zaitsevskii A. V., Skripnikov L. V., Titov A. V. Chemical bonding and effective atomic states of actinides in higher oxide molecules // Mendelevov Communications. — 2016. — Vol. 26, no. 4. — P. 307 – 308.
11. Roothaan C. C. J. New developments in molecular orbital theory // Reviews of modern physics. — 1951. — Vol. 23, no. 2. — P. 69.
12. Майер И. Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — С. 197–267.
13. Кон В. Электронная структура вещества–волновые функции и функционалы плотности // Успехи физических наук. — 2002. — Т. 172, № 3. — С. 336–348.
14. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Physical review. — 1964. — Vol. 136, no. 3B. — P. B864.
15. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // The Journal of chemical physics. — 1999. — Vol. 110, no. 13. — P. 6158–6170.
16. Ernzerhof M., Scuseria G. E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional // The Journal of Chemical Physics. — 1999. — Vol. 110, no. 11. — P. 5029–5036.
17. Relativistic Electronic Structure Theory. Part I. Fundamentals / Ed. by P. Schwerdtfeger. — Vol. 11 of Theoretical and Computational Chemistry, Amsterdam : Elsevier, 2002. — xx + 926 pp.
18. Лабзовский Л. Н. Теория атома. Квантовая электродинамика электронных оболочек и процессы излучения. — Москва : Наука - Физматлит, 1996. — 304 с.
19. van Lenthe E., Baerends E. J., Snijders J. G. Relativistic regular two-component Hamiltonians // J. Comp. Phys. — 1993. — Vol. 99, no. 6. — P. 4597–4610.
20. Bonifacic V., Huzinaga S. Atomic and molecular calculations with the model potential method. I // J. Comp. Phys. — 1974. — Vol. 60, no. 7. — P. 2779–2786.

21. Katsuki S., Huzinaga S. An Effective Hamiltonian Method for Valence-Electron Molecular Calculations. — 1988. — Vol. 152, no. 2,3. — P. 203–206.
22. Seijo L. Relativistic ab initio model potential calculations including spin-orbit effects through the Wood-Boring Hamiltonian // J. Comp. Phys. — 1995. — Vol. 102, no. 20. — P. 8078–8088.
23. Kleinman L., Bylander D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials // Phys. Rev. Lett. — 1982. — Vol. 48, no. 20. — P. 1425–1428.
24. Blöchl P. E. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations // Phys. Rev. B. — 1990. — Vol. 41, no. 8. — P. 5414–5416.
25. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // Phys. Rev. B. — 1990. — Vol. 41, no. 11. — P. 7892–7895.
26. Lee Y. S., Ermler W. C., Pitzer K. S. Ab initio effective core potentials including relativistic effects. I. Formalism and applications to the Xe and Au atoms // J. Comp. Phys. — 1977. — Vol. 67, no. 12. — P. 5861–5876.
27. Christiansen P. A., Lee Y. S., Pitzer K. S. Improved ab initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations // Journal of Chemical Physics. — 1979. — Vol. 71, no. 11. — P. 4445–4450.
28. Goddard III W. A. New Foundation for the Use of Pseudopotentials in Metals // Phys. Rev. — 1968. — Vol. 174, no. 3. — P. 659–662.
29. Influence of solid-state effects on the  $K\beta$ -to- $K\alpha$  x-ray intensity ratios of Ni and Cu in various silicide compounds / S. Raj, B. B. Dhal, H. C. Padhi, M. Polasik // Phys. Rev. B. — 1998. — Oct. — Vol. 58. — P. 9025–9029.
30. Relative K x-ray intensity studies of the valence electronic structure of 3d transition metals / S. Raj, H. C. Padhi, P. Palit et al. // Phys. Rev. B. — 2002. — Apr. — Vol. 65. — P. 193105.
31. Valence electronic structure of Ti, Cr, Fe and Co in some alloys from  $K\beta$ -to- $K\alpha$  X-ray intensity ratio studies / F. Pawłowski, M. Polasik, S. Raj et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2002. — Vol. 195, no. 3–4. — P. 367 – 373.

32. Sumbaev O. I. Shift of K x-ray lines associated with valency change and with isomorphous phase transitions in rare earths // Soviet Physics Uspekhi. — 1978. — Vol. 21, no. 2. — P. 141.
33. Study of the electron structure of Mn, Sr, La, Ce, and Sm cations in  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (Ln = La, Ce, Sm) manganites by the X-ray line shift method / A. E. Sovestnov, A. V. Tyunis, E. V. Fomin et al. // Technical Physics Letters. — 2009. — Vol. 35, no. 1. — P. 26–29.
34. Кулагин Н. А., Машкевич О. Л. Химический сдвиг рентгеновских К-линий 3d-ионов // Украинский физический журнал. — 1981. — Т. 26, № 2. — С. 185–189.
35. Кулагин Н. А. Химический сдвиг К-линий 3d-ионов // Современное состояние теории атомов и молекул. — Вильнюс, 1979. — Т. 1. — С. 24–25.
36. Никулин В. К., Банд Н. М., Тржасковская М. Б. О расчете химических смещений рентгеновских смещений К-линий в редкоземельных элементах. — Препринт ЛИЯФ No. 378, 1977.
37. Изучение электронного механизма изоморфного фазового перехода в Ce / В. А. Шабуров, Н. М. Банд, А. П. Грушко и др. // ЖЭТФ. — 1973. — Т. 65, № 2. — С. 1157–1165.
38. Tupitsyn I. I., Makarov L. L., Batrakov J. F. Sign of the spin-polarized effects in the chemical shifts the X-ray Cu  $K\alpha_{1,2}$  emission transitions // J. Phys. Chem. Solids. — 1998. — Vol. 59, no. 5. — P. 809–817.
39. Состояние примесного иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллических решетках оксидов никеля(II), магния(II) и цинка(II) по данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии / Л. Л. Макаров, Ю. Ф. Батраков, М. А. Мягкова-Романова, И. И. Тупицын // Координационная Химия. — 1996. — Т. 22, № 11. — С. 853–860.
40. Lee P. L., Boehm F., Vogel P. Energy shifts of K x-ray lines for different chemical compounds of Ru, Pr, and Yb // Physical Review A. — 1974. — Vol. 9, no. 2. — P. 614.
41. Dunning Jr T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // The Journal of chemical physics. — 1989. — Vol. 90, no. 2. — P. 1007–1023.
42. Kendall R. A., Dunning Jr T. H., Harrison R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // The Journal of Chemical Physics. — 1992. — Vol. 96, no. 9. — P. 6796–6806.

43. Wullen C. van. A quasirelativistic two-component density functional and hartree-fock program // Zeitschrift fur Physikalische Chemie International journal of research in physical chemistry and chemical physics. — 2010. — Vol. 224, no. 3-4. — P. 413–426.
44. Petzel T., Greis O. The vaporization behavior of ytterbium (III) fluoride and ytterbium (II) fluoride // Journal of the Less Common Metals. — 1976. — Vol. 46, no. 2. — P. 197–207.
45. Binkley J. S., Pople J. A., Hehre W. J. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements // Journal of the American Chemical Society. — 1980. — Vol. 102, no. 3. — P. 939–947.
46. Bukvetskii B. V., Garashina L. S. Crystal-Chemical Investigation of the Orthorhombic Trifluorides of Samarium, Holmium, and Ytterbium // Soviet Journal of Coordination Chemistry (translated from Koordinatsionnaya Khimiya). — 1977. — Vol. 3. — P. 791–795.
47. Сумбаев О. И. Смещение рентгеновских К-линий при изменениях валентности и изоморфных фазовых переходах в редких землях // УФН. — 1978. — Т. 124, № 2. — С. 281–306.